Über einige

Phenyl-dimethyl-halogen-Pyrazolone

und deren Abkömmlinge.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Landes-Universität Rostock

vorgelegt von

Eugen Buchwaldt

aus Ratibor.

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1904.

Ref.: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Meiner teuren Braut

in Liebe

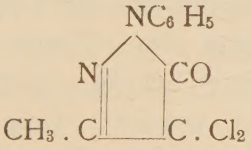
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549203_0039

Einleitung.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder auch von elementarem Chlor auf das 1-Phenyl-3-methylpyrazolon erhielt L. Knorr[1] im Jahre 1886 einen Körper, der 1-Phenyl-3-methyl-4-dichlorpyrazolon von der Formel



darstellte.

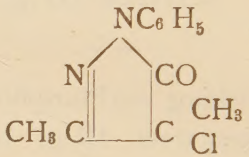
Diese Substanz schmolz bei 61° und löste sich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, war dagegen unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien.

In konzentrierter Natronlauge löste sie sich auf, indem das Chlor als Chlornatrium austrat und ebenso wirkte auch Anilin lebhaft auf die Verbindung ein. Die sich hierbei aus dem Phenyl-methyldichlorpyrazolon bildenden Reaktionsprodukte sind indes bisher nicht näher untersucht worden.

---

1) Annal. 238, 178.
Ber. 25, 766.

Während nun dieses Dichlorpyrazolon im Allgemeinen ziemlich indifferente Eigenschaften besass und durch Reduktionsmittel glatt in den Ausgangskörper zurückverwandelt wurde, erhielt ich durch analoge Behandlung des 1-Phenyl-3-4-dimethylpyrazolons mit Phosphopentachlorid ein 1-Phenyl-3-4-dimethyl-4-chlorpyrazolon



welches sich ungleich reaktionsfähiger zeigte, als das oben beschriebene Dichlorid.

Die nämliche Verbindung konnte auch durch direkte Chlorierung des 1-Phenyl-3-4-dimethylpyrazolons in essigsaurer Lösung, sowie mittels Sulfurylchlorids erhalten werden. Desgleichen entstand endlich das 1-Phenyl-3-4-dimethyl-4-chlorpyrazolon noch bei der Einwirkung von PCl_5 auf ein noch nicht mit Sicherheit erforschtes Nebenprodukt, welches beim Behandeln des 1-Phenyl-3-4-dimethylpyrazolons mit Phosphoroxychlorid neben dem entsprechenden Chlorpyrazol gelegentlich erhalten worden und dessen Auftreten bisher unbemerkt geblieben war.

Dieses Nebenprodukt blieb beim Ausäthern des 1-Phenyl-3-4-dimethyl-5-chlorpyrazols als in Äther unlöslich zurück und zeigte nach dem Reinigen und Umkrystallisieren mit Wasser den Schmelzpunkt 222°C.

Die Analyse dieser Substanz ergab, dass dieselbe phosphorhaltig war und sehr nahe der Zusammen-

setzung $C_{11}H_{11}N_2O.PO.(OH)_2$ entsprach mithin als ein Phosphorsäureester des Pyrazolons resp. als eine O-Phosphinsäure anzusprechen ist.

Diese Ansicht wurde noch dadurch unterstützt, dass es gelang, durch Einwirkung von 2 Molekülen PCl_5 bei Wasserbadtemperatur die beiden Hydroxyle durch Chlor zu ersetzen, mithin eine Verbindung der Formel:

$$C_{11}H_{12}N_2O.POCl_2$$

zu erhalten. Die Bestimmung des Phosphorgehaltes bestätigte auch diese Annahme, während die Chlorbestimmungen der ziemlich hygroskopischen Substanz stets etwas zu geringe Zahlen ergaben, da der Körper unter dem Einflusse feuchter Luft fortdauernd Chlor in Form von Salzsäure verlor, nach längerem Liegen allmählich vollständig halogenfrei wurde und wieder in die Säure $C_{11}H_{11}N_2O.PO.(OH)_2$ überging.

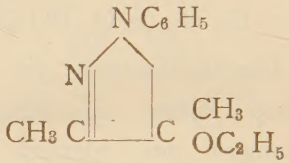
Diese letztere Verbindung hatte nun beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Einschmelzrohr auf 120°, das 1-Phenyl-3-4-dimethyl-4-chlorpyrazolon in folgender Weise geliefert.

$$C_{11}H_{11}N_2O.PO.(OH)_2 + PCl_3Cl_2 =$$
$$C_{11}H_{11}N_2O.Cl + HCl + HPO_3 + PCl_3$$

Um die eventuelle Beweglichkeit des Cl-Atoms zu konstatieren, wurde zunächst beabsichtigt, dasselbe gegen die Amidogruppe — NH_2 auszutauschen. Bei allen diesen Versuchen entstand jedoch immer ein wohlcharakterisierter Körper, der seinen Eigenschaften nach eine solche Amidoverbindung nicht sein konnte.

Derselbe schmolz bei 164° C und zeigte nicht im geringsten basische Eigenschaften, wie sie durch Eintritt des Komplexes NH_2 bedingt gewesen wären, ebensowenig, damit übereinstimmend, eine annähernd erforderliche Erhöhung des Stickstoffgehaltes.

Infolge dieses neutralen und indifferenten Verhaltens des Körpers lag die Vermutung, dass sich eine ätherartige Substanz



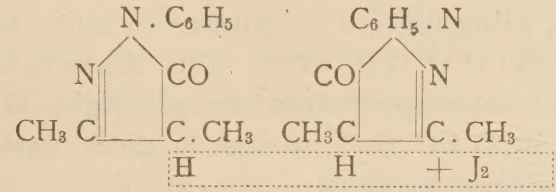
gebildet habe umsoweniger fern, als die Reaktionsprodukte entweder von vornherein oder später mit siedendem Alkohol in Berührung gekommen waren. Diese Vermutung musste bestärkt werden, als der gleiche Körper durch Einwirkung von Natriumäthylat auf das Chlorpyrazolon entstand. Sonderbar erschien jedoch wieder, dass auch mit Natriummethylat ein identisches Produkt resultierte.[1]

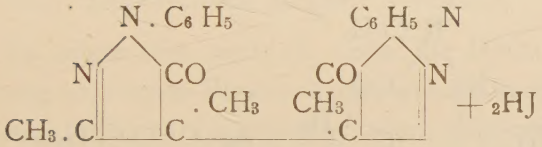
Alle diese miteinander widerstreitenden Tatsachen fanden erst viel später eine sehr einfache Erklärung. Beim Versuche nämlich, das noch vertretbare Wasserstoff-Atom des Phenyldimethylpyrazolons direkt durch Jod mit Hilfe eines geeigneten Überträgers zu substituieren, erhielt ich an Stelle des erwarteten jodhaltigen Körpers wiederum jene unbekannte Verbindung.

---

1) Die bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen waren mit dem angenommenen ätherartigen ($O . C_2 H_5$) Körper nicht zu vereinbaren.

Darnach lag es nahe, bei der Bildung der Substanz einen einfachen Oxydationsvorgang anzunehmen, dem zufolge im Sinne folgender Gleichung eine Verkettung zweier Pyrazolonmoleküle stattgefunden hätte:





also ein Bispyrazolon entstanden wäre.

In der Tat zeigte der Vergleich des von mir erhaltenen Körpers mit dem von Knorr[1] beschriebenen 1-1 Phenyl-3-3-4-4 dimethyl-4-4-bispyrazolon, dass die beiden Verbindungen völlig identisch waren.

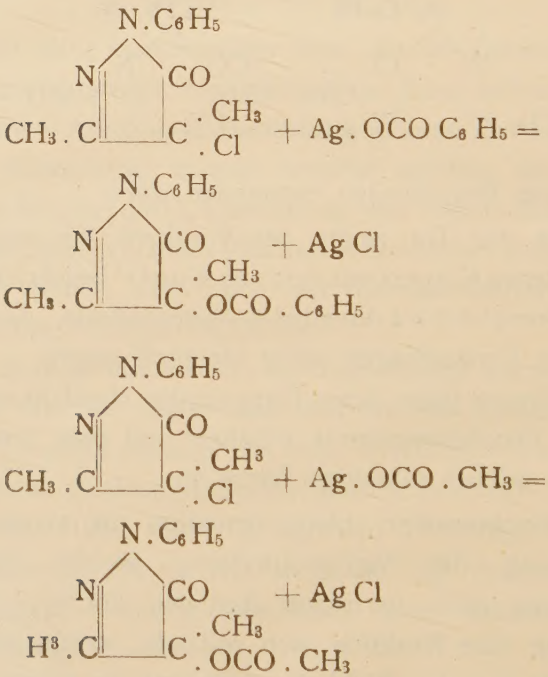
Knorr hatte dieses Bispyrazolon ebenfalls mittels eines Oxydationsmittels erhalten und zwar wendete er als solches salpetrige Säure an.

Beachtenswert bleibt immerhin die eigenartige Wirkung des Natriumäthylates, welche meines Wissens noch vereinzelt dastehen dürfte — der zufolge eine Reaktion sich vollzieht, welche unwillkürlich an eine Radikalverknüpfung im Sinne einer

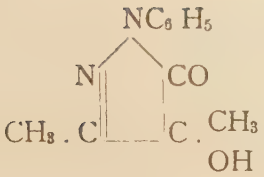
1) Annal. 238, 174.
Ber. 17, 2050.

Wurtz'schen bezw. Fittig'schen Synthese erinnert, insofern dort mit Natrium-Metall der gleiche Effekt erzielt wird, wie hier mit Natriumäthylat.

Während also die Bemühungen zur Einführung basischer Reste an Stelle des Chloratoms in das 1-Phenyl-3-4-dimethyl-4-chlorpyrazolon vergeblich waren, gelang dagegen die Substitution saurer Reste, wie $CH_3CO.O$, $C_6H_5.CO.O$ ohne Schwierigkeiten mit Hülfe der entsprechenden Silbersalze $AgO.CO.CH_3$ bezw. $AgO.CO.C_6H_5$, welche in guter Ausbeute zu den Derivaten führte:



Dieselben repräsentieren nichts anderes als die Acetyl-, bezw. Benzoylester der Hydroxylverbindung

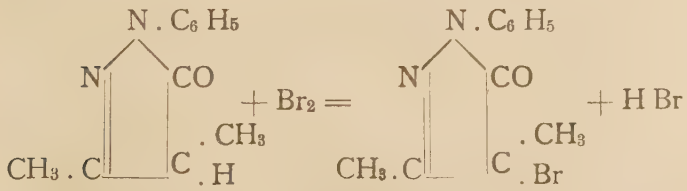


welche direkt aus der Chlorverbindung mittels Kalilauge nicht in reinem Zustande erhältlich war.

Es schien interessant, festzustellen, ob dieselbe vielleicht durch Verseifung dieser Ester in reiner Form zu gewinnen wäre. In dieser Absicht waren die Ester hauptsächlich dargestellt worden.

Es zeigte sich wirklich, dass die Hydroxylverbindung auf diesem Wege erhalten werden konnte. Die Substanz zeigte ausgeprägte saure Eigenschaften, indem sie, wie ein Phenol in Alkali, ja sogar schon in Natroncarbonat (ähnlich wie Nitrophenol) löslich war, während sie ihrer Konstitution nach gleichzeitig einem tertiären Alkohol entsprach.

Ähnlich wie Chlor lässt sich in das Phenyldimethylpyrazolon auch leicht Brom in die 4Stellung einführen.

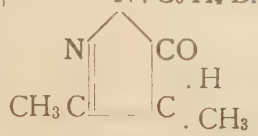


Der Schmelzpunktunterschied der Cl- resp. Br-Verbindung beträgt 14° C.

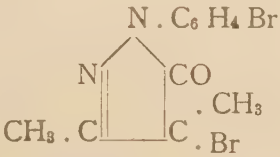
Eine direkte Substitution durch Jod gelang, wie oben erwähnt, nicht, ebensowenig führte ein Versuch, die Umsetzung der Chlorverbindung durch Erhitzen mit festem Jodkalium zu bewirken, zum Ziele.

Während sich bei der Darstellung des Chlorpyrazolons Phosphorpentachlorid und Chlorgas ganz gleich in ihrer Wirkung erhielten, war dieselbe bei Phosphorpentabromid und elementarem Brom verschieden. Mit freiem Brom resultierte die 4-Br-Verbindung einheitlich, hingegen erhielt ich mit Phosphorpentabromid stets in der Hauptsache eine Verbindung, die in Alkali löslich, in Äther unlöslich war und den Sm. P. 190° C. zeigte, während der zur Reinigung des Reaktionsproduktes verwendete Äther beim Verdunsten nur in ganz geringen Mengen eine Substanz erkennen liess, die bei 79 – 80 ° C schmolz. Beide stimmten darin überein, dass sie bromhaltig waren. Die sauren Eigenschaften der ersteren gaben einen guten Hinweis darauf, dass die 4-Stellung intakt geblieben sein musste; somit blieb für den Eintritt des Broms nur der Phenylkern übrig und zwar als wahrscheinlichste Möglichkeit der Eintritt in para-Stellung. In der Tat gelang es mir auch, den Körper synthetisch durch Kondensation von p-Bromphenylhydrazin mit Methylacetessigester zu erhalten.

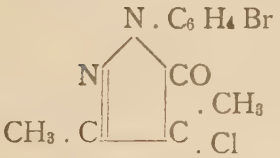
Dieses Produkt erwies sich als mit dem durch Phosphorpentabromid erhaltenen, in Alkali löslichen Körper völlig identisch, wodurch die Konstitution sicher gestellt war. Der Eintritt des Broms in den aromatischen Kern erhöht den Schmelzpunkt um mehr als 60 ° C.

$C_6H_4Br.NH.NH_2 + CH_3CO.CH(CH_3).COO.C_2H_5 =$
$= C_2H_5.OH + H_2O +$ 

Dieses Pyrazolon zeigte in Bezug auf die Substitutionsfähigkeit in der 4-Stellung das gleiche Verhalten, wie das oben angeführte bromfreie. So lieferte es mit Brom die Verbindung



mit Chlor bezw. Phosphorpentachlorid dementsprechend:

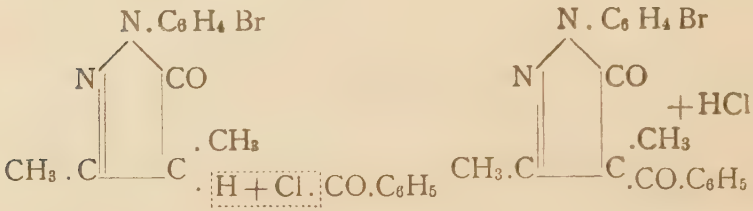


Verbindungen, welche den korrespondierenden, oben besprochenen in allen wesentlichen Eigenschaften durchaus glichen, somit auch in Alkalien und selbst in konz. Säuren absolut unlöslich waren, und die gleiche Schmelzpunktdifferenz von 14° C. zeigten.

Dabei ist zu bemerken, dass durch Eintritt von Brom in den Phenylkern der Schmelzpunkt bei beiden um genau 12° C. erniedrigt erscheint.

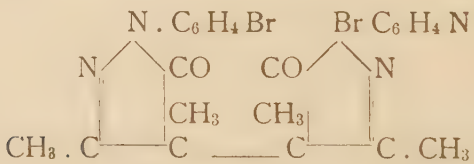
Desgleichen liess sich bei dem p-Bromphenyldimethylpyrazolon das noch vorhandene H-Atom der

4-Stellung genau wie beim Phenyldimethylpyrazolon[1] durch den Benzoylrest ersetzen:



Im Gegensatz zu den Halogensubstitutionsprodukten ist diese Substanz in konz. Salzsäure noch löslich und fällt erst auf Zusatz von Wasser wieder aus.

Schliesslich führen Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Salpetersäure, Jod in anologer Weise wie oben auseinandergesetzt zu einem Bispyrazolon,



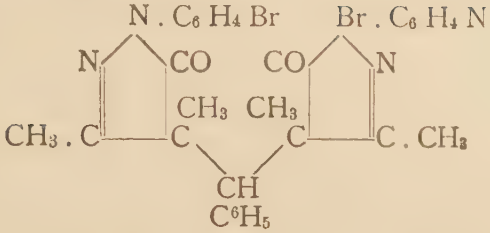
dessen Molekulargrösse als die der beistehenden Formel entsprechend ermittelt wurde.

Hingegen blieben Versuche 2 Moleküle Pyrazolon mit 1 Molekül Benzaldehyd zu einem Benzyliden-

---

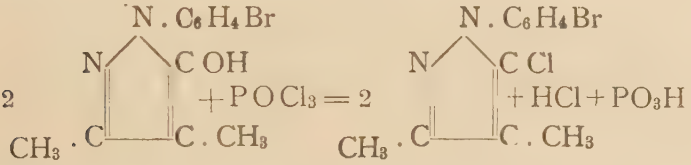
1) Annal. 266, 129.
Ber. 25. Ref. 22.

bispyrazolon[1] der Formel



entsprechend zu kondensieren, resultatlos.

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das p-Bromphenyldimethylpyrazolon liess sich leicht das zu erwartende Chlorpyrazol erhalten:



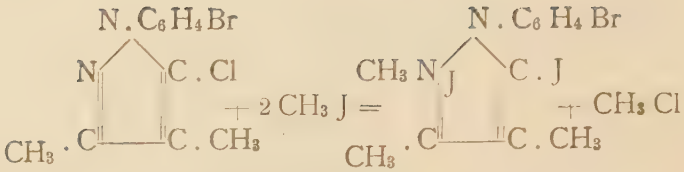
Dasselbe zeigt, wie ähnliche Verbindungen, noch schwach basische Eigenschaften, indem es mit conc. Säuren der Salzbildung fähig ist.

Wie alle Pyrazole geht es mit Wasserdampf über und ist im Vakuum destillierbar.

Jodmethyl wirkt auf das Chlorpyrazol in zweifacher Weise ein. Erstens wird es am Stickstoff angelagert, andererseits wird durch ein zweites Molekül das Cl-Atom der 5-Stellung eliminiert und durch Jod ersetzt, wobei CH_3Cl neben Methyläther entsteht, welche beim Öffnen des Rohres gasförmig entweichen.

---

1) Ebensowenig gelang es durch Einwirkung von Benzolchlorid und Ha-äthylat bezw. festem Na.OH auf das Pyrazolon die gewünschte Verbindung zu erhalten.



Eine derartige gleichzeitige Addition und Substitution durch Einwirkung von Halogenalkyl war schon des öfteren beobachtet worden.

Dieser Fall tritt anscheinend regelmässig ein, selbst bei unbesetzter 4-Stellung, wenn man Halogenäthyl,[1] wie Jodäthyl, Bromäthyl anwendet, hingegen erfolgt bei Halogenmethyl meist eine blosse Addition ohne Substitution, zumal, wenn die 4-Stellung unbesetzt ist, jedoch auch, falls dieselbe besetzt ist, z. B. mit Brom.[2]

In letzterem Falle tritt freiwillig häufiger gleichzeitig Substitution[3] ein. So wurde das zunächst beobachtet beim 1-Phenyl-4-5-dichlorpyrazol von Pasternack[4] ferner beim 1-Oxäthyl-4-5-dichlorpyrazol.[5] Der vorliegende Versuch reiht sich hier an.

Ob die Besetzung der 4-Stellung mit Methyl oder vielleicht vielmehr der Eintritt von Brom in den Phenylkern von Einfluss darauf ist, dass hier eine Substitution schon bei Anwendung von Jodmethyl

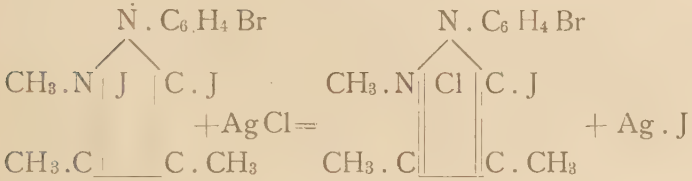
---

1) Michaelis und Pasternack, Ber. 32, 2408.
Michaelis und Voss, Ber. 34, 1304.
2) Bindewald, Inaug.-Dissert. Rostock 1902 pag. 53.
3) Michaelis und Behn, Ber. 33, 2600.
4) Michaelis und Pasternack, Ber. 32, 2411.
5) Görlich. Inaug.-Dissert. Rostock 1903, im Druck befindlich.

stattfindet, muss weiteren Arbeiten zur Entscheidung vorbehalten bleiben.

Das erhaltene Jodmethylat zeichnet sich, wie alle 5-Jod-2-Jodmethylate durch ausserordentliche Schwerlöslichkeit selbst in siedendem Alkohol aus.

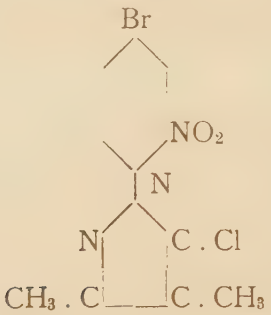
Mit feuchtem, frisch gefälltem Chlorsilber liess es sich leicht in das entsprechende Chlormethylat überführen, welches in Wasser und Alkohol leicht löslich ist.



In den Phenylkern des Bromphenyl-5 chlorpyrazols lässt sich weiterhin leicht unter bestimmten Versuchsverhältnissen eine Nitrogruppe einführen, sodass ein 1-Nitrobromphenyl-3.4 dimenthyl-5-chlorpyrazol entsteht.

Da die p-Stellung zum N-Atom zufolge der oben ausgeführten Synthese bereits durch Brom besetzt ist, so kommt für die Nitrogruppe nur noch die o- oder m-Stellung in Betracht. Unter Berücksichtigung der Regelmässigkeit, dass ein neu eintretender, electronegativer Atomkomplex zum vorhandenen ersten electronegativen Substituenten

meistens in m-Stellung tritt, dürfte die angedeutete Formel am wahrscheinlichsten sein. Ein strikter Beweis liesse sich nur durch



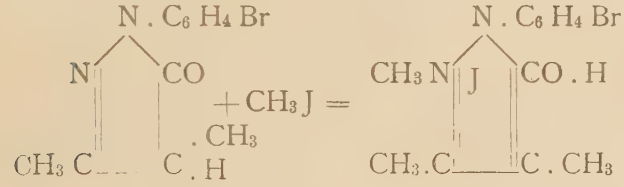
Kondensation des entsprechenden Nitrobromphenylhydrazins mit Methylacetessigester und Identifizierung des aus dem erhaltenen Pyrazolon hergestellten Chlorpyrazols mit der vorliegenden Verbindung führen.

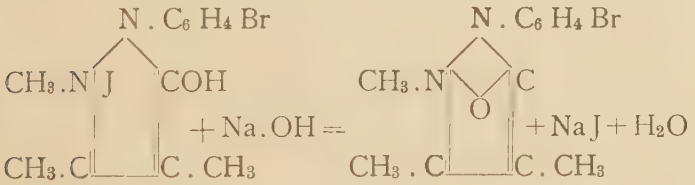
Aus der Nitroverbindung lässt sich durch Reduktion (mittels Zinn und Salzsäure in üblicher Weise) bequem der Amidokörper gewinnen, welcher entsprechend basischere Eigenschaften aufweist. Schliesslich versuchte ich noch das 1-p-Bromphenyl-3-4 dimethyl-5-chlorpyrazol in ein 2-5-Thiopyrazol, also in ein Thiopyrin überzuführen Da erfahrungsgemäss diese Reaktion mit einem 5 Chlor-2 chlormethylat stets am besten und sichersten eintritt, so musste zunächst die Darstellung eines solchen Chlormethylates ins Auge gefasst werden.

Vom Jodmethylat aus war dasselbe ja nicht zugänglich, weil eine gleichzeitige Substitution in 5-Stellung eintrat und ein 5-Chlor-2 jodmethylat aus diesem Grunde nicht erhältlich war.

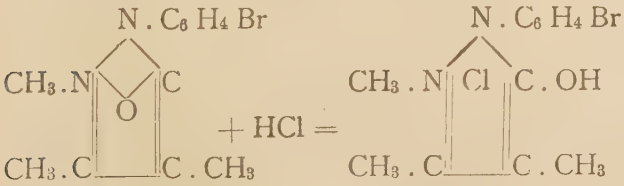
Deshalb musste ein Umweg eingeschlagen werden und zwar erfolgte derselbe über das betreffende 2-5-Oxypyrazol oder Antipyrin, so dass im letzten Grunde das Thiopyrin aus dem Antipyrin hervorging.

Das Antipyrin stellte ich nach der Knorrschen Reaktion dar durch Einwirkung von Jodmethyle auf das p-Bromphenylpyrazolon und Zerlegen des Additionsprodukts mit Natronlauge:

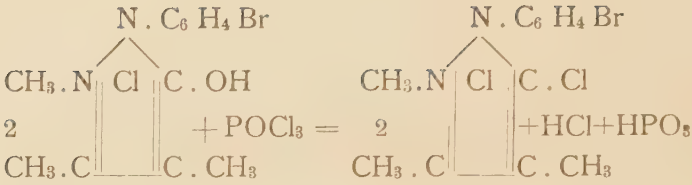




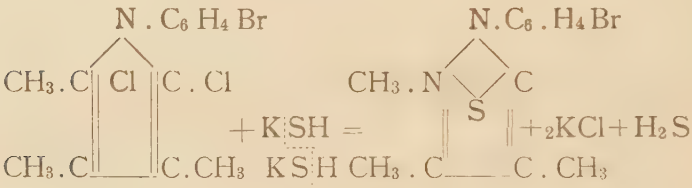
Dieses so erhaltene Antipyrin lieferte nach der Reaktion von Michaelis und Pasternack die als Antipyrinchlorid bezeichnete Verbindung:



salzsaur. Salz



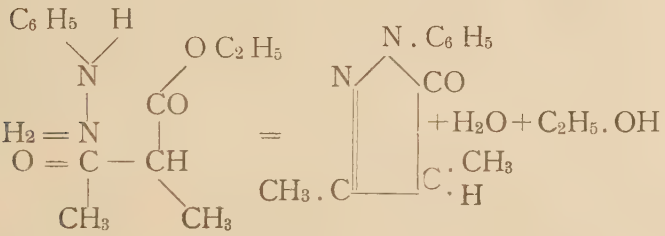
Aus dieser Verbindung wurde durch Einwirkung von K S H das 2-5 Thiopyrazol gewonnen im Sinne der Gleichung:



Dasselbe zeigte alle für diese Körperklasse charakteristischen Eigenschaften und gab auch die den Thiopyrinen eigentümliche Gelbfärbung bezw. gelbe Fällung mit schwefliger Säure.

II. Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial für die nachfolgende Arbeit diente das 1 Phenyl-3-4-dimethyl-5 pyrazolon, welches von L. Knorr[1] und A. Blank aus Phenylhydrazin und Methylacetessigester gewonnen wurde und nach der Gleichung:



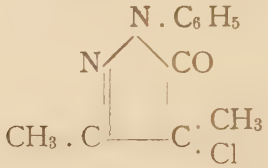
entstanden war.

Es wurde in der Weise verfahren, dass 140 g Methylacetessigester mit 100 g frisch destilliertem Phenylhydrazin solange im Ölbade auf 140° C erhitzt wurden, bis das Entweichen von Alkoholdämpfen aufgehört hatte, was circa 3 bis 4 Stunden in Anspruch nimmt. Sodann wurde das auf etwa 50° C abgekühlte Reaktionsprodukt in eine reichliche

1) Ber. 17, 2050.

Menge Äther gegossen, aus dem sich nach einigem Rühren das Pyrazolon in Form eines blättrig-krystallinischen Breies ausschied. Nach mehrmaligem Auswaschen mit Äther war dasselbe fast weiss und zum Weiterverarbeiten genügend rein. Er zeigte den Smp. 128°—129° C.

1 Phenyl- 3, 4 - dimethyl - 4 chlor - 5 pyrazolon.



$C_{11} H_{11} N_2 O . Cl$

Mol. Gew. 222 . 5.

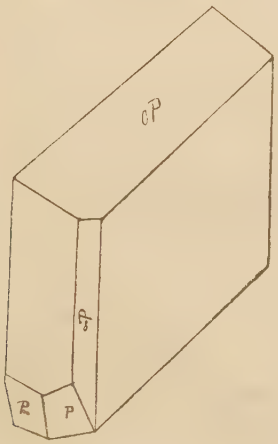
Dieser Körper konnte am zweckmässigsten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das 1 Phenyl-3-4-dimethylpyrazolon dargestellt werden, und zwar wurde hierbei in folgender Weise verfahren:

Gleiche Moleküle des 1 Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazolons und Phosphorpentachlorid (10 g + 9,0 g) wurden im zugeschmolzenen Rohr 4 Stundenlang auf 110°—120° C erhitzt. Das braune, ölige Reaktionsprodukt wurde nun zunächst in einem Vakuumkölbchen durch Absaugen bei Wasserbadtemperatur von dem nebenbei entstandenen Phosphortrichlorid und der Salzsäure, so gut, wie möglich, befreit, worauf der Rückstand beim Erkalten erstarrte. Nach dem Abpressen auf Ton wurde im Vakuum destilliert, wobei unter 12 mm Druck der Körper bei 167°—168° als schwach gelb gefärbtes Öl überging, welches bald krystallinisch erstarrte.

Die Ausbeute war indess so nur gering, indem ein grosser Teil des Kolbeninhalts sich infolge der anhaftenden Verunreinigungen unter heftigem Aufschäumen und Nebelentwicklung zersetzte.

Um die Ausbeute wesentlich zu verbessern, wurde daher der Rohrinhalt gleich in kaltes Wasser gegossen, worin derselbe nach längerem Rühren zu einer krümeligen Masse erstarrte. Diese wurde auf einem Büchner-Trichter abgesaugt, bis zur vollständigen Entfernung der anhaftenden Säuren mit Wasser gewaschen und nach dem Abtrocknen mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, aus dem sich die Verbindung in derben, schwach gelb gefärbten Krystallen vom Smp. 66° C abschied.

Herr cand. phil. P. Strassmann nahm im hiesigen mineralogischen Institute unter Leitung des Herrn Professor Dr. Geinitz die nähere Untersuchung der Krystalle vor und teilte mir folgendes Ergebnis mit:



Der Körper krystallisiert triklin, was sowohl durch die optischen Eigenschaften — schiefe Auslöschung

in allen Fällen — als auch durch blosse Betrachtung ersichtlich war.

Von einer Winkelmessung musste leider abgesehen werden, da die einzelnen Flächen zu wenig spiegelten und infolgedessen kein deutliches Bild zu erhalten war.

Wie schon erwähnt, liess sich das 1 Phenyl-3-4-dimethyl-4-chlorpyrazolon im Vakuum destillieren: es ging bei 9 mm Druck und einer Temperatur von 162° C fast quantitativ als schwach gefärbtes Öl über, welches zu warzenförmigen Krystallen erstarrte.

Es ist selbst in conc. Salzsäure unlöslich; ebensowenig löst es sich in kochendem Wasser, unter dem es zu einem Öle schmilzt. Dagegen lösen es Äther, Alkohol, Benzol, Toluol und Chloroform leicht auf.

In verdünnter Natronlauge löst es sich bei längerem Kochen ebenfalls mit intensiv-gelbroter Farbe, jedoch lässt es sich auf diesem Wege nicht in die entsprechende Hydroxyl-Verbindung überführen, da das so erhaltene Produkt stets verharzt.

Beim Erhitzen mit Jodmethyl im Rohr wird es unverändert zurückerhalten.

Ein Versuch, das 1-Phenyl-3-4-dimethyl-4-chlorpyrazolon durch direkte Chlorierung zu erhalten, gelang ebenfalls. Hierbei wurden 5 g Pyrazolon in Eisessig gelöst und in diese Lösung bei Vermeidung direkten Sonnenlichtes, — solange ein kräftiger Chlorstrom geleitet, bis keine sichtbare Absorption des Gases mehr stattfand. Es trat dabei eine starke

Wärmeentwicklung auf, die zur Vermeidung höher chlorierter Produkte durch Kühlung abgeschwächt werden musste.

Das ziemlich gelb gefärbte Reaktionsprodukt wurde darauf in kaltes Wasser gegossen, worin es zu Krusten erstarrte, und dann wie oben weiter behandelt.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte es den Schmp. 66° C.

Ebenso liess es sich erhalten bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid $SO_2 . Cl_2$ auf die Eisessig- oder Chloroformlösung des 1-Phenyl-3-4-dimethylpyrazolons bei gelindem Erwärmen, nach folgender Gleichung:

$$C_{11} H_{12} N_2 O + SO_2 . Cl_2 =$$
$$C_{11} H_{11} N_2 O . Cl + H Cl + SO_2$$

Endlich entstand es, wie oben[1] gezeigt, bei der Einwirkung von PCl_5 auf die phosphorhaltige Verbindung, welche aus 1-Phenyl-3-4-dimethylpyrazolon und Phosphoroxychlorid neben dem entsprechenden Chlorpyrazol gelegentlich erhalten worden war.

Analyse:

I. Eine nach Carius ausgeführte Halogenbestimmung des aus der phosphorhaltigen Substanz mit PCl_5 erhaltenen Chlorpyrazolons ergab folgendes Resultat:

0,1658 g Substanz gaben
0,1074 g Ag Cl

Gefunden:	Berechnet für: $C_{11} H_{11} N_2 O . Cl$
Cl = 15,98 %	Cl = 15,96 %

1) Dieser Dissert. pag. 25.

II. Eine Halogenbestimmung des aus Pyrazolon und PCl_5 erhaltenen Körpers ergab folgende Zahlen:

0,1431 g Substanz lieferten
0,0922 g Ag Cl

Gefunden:	Berechnet für: $C_{11}H_{11}N_2O.Cl$
Cl = 15,89 %	Cl = 15,96 %

Eine nach Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab von 0,1371 g Substanz bei 20° C und 758 mm Druck = 15,2 ccm N.

Gefunden:	Berechnet:
N = 12,61 %	N = 12,58 %

C-H-Bestimmung:

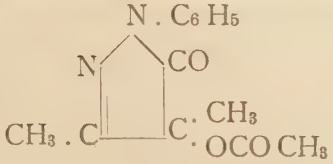
Die Elementaranalyse ausgeführt mit Kupferoxyd und Bleichromat, sowie mit vorgelegter Silberspirale gab folgende Daten:

0,1625 g Substanz gaben:
0,3507 g CO_2 und 0,0750 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2O.Cl$.
C = 58,83 %	C = 59,30 %
H = 5,10 %	H = 4,98 %

Das 1-Phenyl-3-4-dimethyl-4-chlorpyrazolon ruft in gelöstem oder geschmolzenem Zustande auf der Haut ein sehr schmerzhaftes Brennen und eine entzündliche Rötung hervor.

1 Phenyl-3. 4. dimethyl-4essigsäureester-5pyrazolon.



$C_{13}H_{14}N_2O_3$

Mol. Gew. 246.

Bringt man das eben beschriebene 1-Phenyl-3-4-dimethyl-4-chlorpyrazolon (10 gr) mit etwas mehr, als der berechneten Menge Silberacetat (8 gr) bei Gegenwart von Eisessig im Rohr zusammen und erhitzt 4 Stunden auf 150^0-160^0, so findet ein Austausch des Chloratoms der 4-Stellung mit dem Essigsäurerest des Silberacetats statt, und es entsteht der 4. Essigester des Pyrazolons neben Chlorsilber nach folgender Gleichung:

$$C_{11}H_{11}N_2O.Cl + Ag.COO.CH_3 =$$
$$C_{11}H_{11}N_2O.COO.CH_3 + AgCl.$$

Die entstandene gelbbraune Flüssigkeit wird durch Absaugen vom Chlorsilber getrennt und sodann zur Entfernung des überschüssigen, in Lösung befindlichen Silberacetats mit Schwefelwasserstoff-Gas gesättigt.

Die silberfreie Lösung wird nun, um den Schwefelwasserstoff zu verjagen, auf dem Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft und darauf noch heiss im Exsiccator über Natronkalk evakuiert. Es scheiden sich alsbald warzenförmige Krystalle ab, die nach dem Abpressen auf der Tonplatte aus verdünntem Alkohol in schönen Formen fast farblos krystallisieren, und bei 78^0 C. schmelzen.

Die Ausbeute betrug etwa Dreifünftel des angewandten Chlorpyrazolons.

Es ist von Wichtigkeit, die Einwirkung bei Gegenwart von Eisessig, nicht von Toluol und dergleichen vorzunehmen, da im letzteren Falle stets unverändertes Chlorpyrazolon und Silberacetat zurückerhalten wird. Ebenso findet keine Umsetzung statt bei Anwendung von trockenem Kalium- oder Natriumacetat.

Das 1-Phenyl-3-4-dimethyl-4-essigsäureester-5-pyrazolon löst sich in verdünnter Natronlauge bei längerem vorsichtigen Erwärmen auf und läst sich so zu der Hydroxylverbindung verseifen, die weiter unten besprochen werden soll.

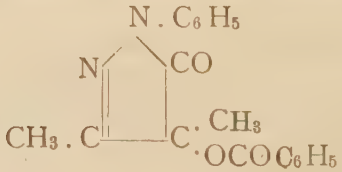
In Wasser unlöslich, löst es sich leicht in Äther, Benzol und Toluol, etwas schwerer in Alkohol.

Elementaranalyse:

0,1806 g Substanz lieferten 0,4219 g CO_2 und 0,0878 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{13}H_{14}N_2O_3$
C = 63,67 %	C = 63,41 %
H = 5,39 %	H = 5,69 %

1 Phenyl-3.4.dimethyl-4 benzoesäureester-5 pyrazolon.



$C_{18}H_{16}N_2O_3$

Mol. Gew. 308.

Wendet man statt Silberacetat das benzonsaure Salz an, so erhält man den entsprechenden 4-Benzoesäureester des Pyrazolons. Nur ist hierbei nicht Eisessig, sondern absoluter Alkohol als Lösungsmittel zu wählen, da bei Anwendung des ersteren eine intermediäre Umlagerung mit dem Silbersalz stattfindet, und infolgedessen nicht der Benzoesäureester, sondern der Essigester und Benzoesäure als Endprodukt erhalten wird. Im Übrigen ist das Verfahren das gleiche wie bei dem vorigen Körper. Nach 1½ stündigem Kochen mit Tierkohle und zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war er vollständig rein und stellte gelbliche Prismen vom Schm. 141° dar.

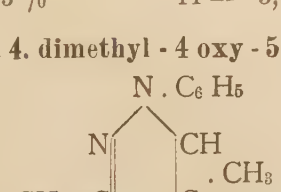
Auch in ihrem sonstigen Verhalten ähnelt diese Substanz sehr dem Essigsäureester; sie ist in Wasser ebenfalls unlöslich, löst sich unter Gelbfärbung in verdünnter Natronlauge, leicht in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol.

Elementaranalyse:

0,1814 g Substanz lieferten 0,4674 g CO_2 und 0,0876 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{18}H_{16}N_2O_3$
C = 70,23 %	C = 70,13 %
H = 5,35 %	H = 5,19 %

1 Phenyl - 3. 4. dimethyl - 4 oxy - 5 pyrazolon.



$C_{11}H_{12}N_2O_2$

Mol. Gew. 204.

Diese Verbindung liess sich, wie schon oben bemerkt, durch direktes Verseifen des 1 Phenyl 3 . 4 . dimethyl-4 chlor-5-pyrazolons nicht erhalten.

Es wurde daher von dem 4 . Essigsäureester (resp. Benzoesäureester) ausgegangen und 5 g dieses Körpers in ca 20 g stark verdünnter Natronlauge unter vorsichtigem Erwärmen und fortwährendem Schütteln gelöst. Nach dem Erkalten wurde die gelbe Lösung bis zur eben sauren Reaktion mit verdünnter Essigsäure (besser Schwefelsäure) versetzt wobei die gelbe Farbe verschwand und eine milchige Trübung entstand. Beim Reiben mit einem scharfkantigen Glasstabe schied sich dann der Körper krystallinisch ab und konnte so abgesaugt werden, jedoch ist es im Interesse einer besseren Ausbeute ratsamer, gleich nach dem Erscheinen der milchigen Trübung auszuäthern, den Äther abzudestillieren, den Rückstand durch Tierkohle zu entfärben und mehrmals aus stark verdünntem Alkohol umzukrystallisieren.

Der Körper bildet fast weisse Nadeln, welche bei 96 ° anfangen, sich braun zu färben und bei 105 ° C schmelzen.

Die Ausbeute des nach dieser Methode gewonnenen Produktes betrug Dreiviertel des angewandten Essigsäureesters.

Die Reaktion vollzieht sich in folgendem Sinne:

$$C_{11}H_{11}N_2O.OCOCH_3 + NaOH =$$
$$C_{11}H_{11}N_2O.OH + NaOCOCH_3$$

Das 1 Phenyl-3 . 4 . dimethyl-4 . oxy-5 pyrazolon löst sich nur schwer in kochendem Wasser, leichter

in verdünntem Alkali, Sodalösung sowie in verdünnten Säuren. Leicht löslich ist es in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig.

Die Löslichkeit des Körpers in verdünnten Laugen entspricht dem phenolartigen Charakter desselben, welcher wohl durch die benachbarte Carbonylgruppe noch verstärkt werden mag, so dass hier selbst NatriumkarbonatLösung bewirkt, was bei anderen Phenolen nicht der Fall ist.

Beim Behandeln mit Acetylchlorid in alkalischer Lösung geht die Verbindung wieder in den Essigester über:

Phosphorpentachlorid verwandelte sie in das 1 Phenyl-3 . 4 . dimethyl-4 chlorpyrazolon, vom Smp. 66° C.

$$C_{11}H_{11}N_2O.OH + PCl_3.Cl_2 =$$
$$C_{11}H_{11}N_2O.Cl + POCl_3 + HCl.$$

Elementaranalyse:

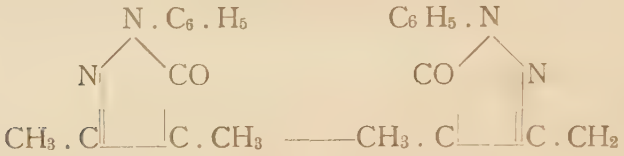
0,1479 g Substanz gaben
0,3495 g CO_2 u. 0,0818 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{11}H_{12}N_2O_2$
C = 64,43 %	C = 64,70 %
H = 6,08 %	H = 5,88 %

Die zahlreichen Versuche, das Chloratom des 1 Phenyl 3 . 4 . dimethyl-4-chlorpyrazolons durch die Amidogruppe NH_2 zu ersetzen, führten leider zu keinem positiven Resultate.

Es gelang dies weder durch E.nwirkung von alkoholischem Ammoniak, noch von Natriumamid

auf das Chlorpyrazolon, da hierbei neben NH_4Cl stets ein Körper entstand, der durch die Analyse als ein 1-1 Phenyl-3-4-3-1-dimethyl-4-bis-5-5-pyrazolon von der Formel



erkannt wurde.

Dieses Bispyrazolon hatte Knorr 1887 durch Oxydation des 1-Phenyl-3-4-Dimethylpyrazolons mittels salpetriger Säure erhalten. Es schmilzt wie der von mir erhaltene Körper bei 164° C.

Bei der Bildung dieses Körpers aus dem 4-Chlorpyrazolon müssen aus zwei Molekülen des letzteren zwei Atome Chlor ausgetreten sein, die sich dann vielleicht mit Ammoniak zu Stickstoff und Salzsäure umgesetzt haben.

Dieselbe Verbindung entstand auch, wie schon oben[1] gesagt, bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf das Chlorpyrazolon.

Bei Anwendung von wässrigem Ammoniak — ebenfalls durch Erhitzen im Rohr auf 110°—120° C — entstand stets ein intensiv rot gefärbtes, leicht verharzendes Produkt, welches dem Reaktionsprodukt aus 4-Chlorpyrazolon und Natronlauge in seinem Aussehen und Verhalten sehr ähnlich war und möglicherweise die auf diesem Wege nicht isolierbare Oxyverbindung enthielt.

1) Dieser Dissert. pag. 32.

Die Elementaranalyse des aus alkoholischem Ammoniak und 4-Chlorpyrazolon erhaltenen Körpers vom Smp. 164° C lieferte folgendes Resultat:

0,1350 g Substanz gaben
0,349 g CO_2 und 0,0754 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{22}N_4O_2$
C = 70,44%	C = 70,60%
C = 6,14%	H = 5,90%

Trotzdem sowohl durch die befriedigenden Analysenzahlen, wie auch durch das übereinstimmende übrige chemische Verhalten die Identität mit dem Knorr'schen Körper so gut wie erwiesen war, schien dennoch der verhältnismässig niedrige Schmelzpunkt (164°) sowie vor allem die Löslichkeit in Äther für ein Bispyrazolon ziemlich auffällig. Es wurde daher noch eine Molekulargewichtsbestimmung vorgenommen, die alsbald jeden Zweifel zerstreute.

Da der Körper nicht unzersetzt siedet, musste zu der Methode van t'Hoff-Raoult (Gefrierpunkterniedrigung) gegriffen werden. Als Lösungsmittel wurde wasserfreies Benzol gewählt, dessen Reinheit sich daraus ergab, dass es bei einer Bestimmung der Depressionskonstante den Wert 49 ergab.

0,3820 g Substanz in 19,66 g Benzol gelöst ergaben 0,26° C Depression

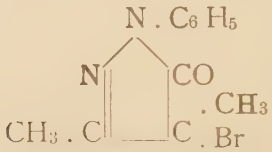
also:

$$a = \frac{0{,}26 \cdot 19{,}66}{0{,}3820 \cdot 100}$$

$$m = \frac{49 \cdot 38{,}20}{5{,}1116}$$

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{22}N_4O_2$
m = 366	m = 374.

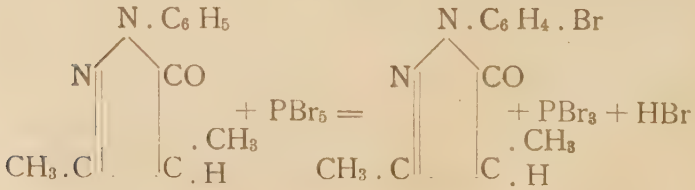
1 Phenyl-3, 4 dimethyl-4 brom-5-pyrazolon.



$C_{11}H_{11}N_2O.Br$
Mol. Gew. 267.

Dieser Körper liess sich nicht analog der entsprechenden Chlorverbindung durch Anwendung von Halogenphosphor gewinnen.

Während bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das 1-Phenyl-3-4-Dimethylpyrazolon stets und glatt nur ein Ersatz des beweglichen Wasserstoffatoms in 4 Stellung durch Chlor stattfand, zeigte es sich, dass Phosphorpentabromid unter genau denselben Bedingungen merkwürdigerweise den Phenylkern in p-Stellung bromiert, während die 4-Stellung garnicht angegriffen wird.



Von der auf diese Weise entstandenen Substanz wird noch weiter unten[1] eingehend die Rede sein.

Will man das 1-Phenyl-3-4-Dimethylpyrazolon in 4-Stellung bromieren, so muss man dies durch Anwendung freien Broms bewerkstelligen. Zu diesem Zwecke wurden 5 g des 1-Phenyl-3-4-Dimethyl-pyrazolons in circa 30 g Eisessig gelöst und der erkalteten Lösung unter Umrühren vorsichtig 2 Molekühle (= 4,2 g) Brom zugesetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Das Reaktionsprodukt wird in möglichst kaltes Wasser gegossen, worin es sich als zähes, gelbes, bald erstarrendes Öl abscheidet. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit viel kaltem Wasser — zur Entfernung der Essigsäure — wird die Masse auf Ton abgepresst und 2 Mal aus Alkohol umkrystallisiert Die Verbindung bildet schöne, citronengelbe Krystalle vom Smp. 80° C, die in ihrem chemischen Verhalten sehr der analogen Chlor-verbindung ähneln. Sie lösen sich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform und sind unlöslich in Säuren und Wasser, unter welchem sie beim Kochen zu einem gelben Öle schmelzen. Versuche, die Bromverbindung im luftverdünnten Raume zu destillieren, misslangen jedoch, da hierbei stets schon wenig über 100° C stürmische Zersetzung statt-fand, wobei der ganze Apparat von Dämpfen erfüllt wurde, ohne dass ein einheitliches Destillat überging.

1) Diese Diss. pag. 34.

Analyse:
0,2321 g Substanz gaben nach Carius
0,1638 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{11} H_{11} N_2 O . Br$
Br = 29,98 %	Br = 29,96 %

Eine analoge Jodverbindung liess sich trotz Anwendung der verschiedenartigsten Metoden nicht erhalten. Bei direkter Zuführung von Jod, in Chloroform oder Eisessig gelöst, mit oder ohne Überträger, (wie Hg O etc.) fand stets nur eine Oxydationswirkung statt, wobei des schon oben besprochene 1-1-Phenyl-3-4-3'-4'-Dimethyl-4-4' bis, 5-5'-Pyrazol gewonnen wurde.

Ebenso erfolglos verlief der Versuch, durch Zusammenschmelzen der Chlor- bezw. Bromverbindung mit Jodkalium einen Austausch des Halogens zu bewirken.

Es wurden zu diesem Zweck 5 g der Bromverbindung mit der dreifachen Menge fein pulverisierten Jodkaliums innig vermengt und darauf in einem Vakuumkolben bei circa 50 mm Druck im Ölbade mehrere Stunden auf 150—160 ° C. erhitzt. Der entstandene braune Kuchen wurde nach Zertrümmerung des Kolbens mit Äther mehrfach extrahiert und das nach dem Abdestillieren desselben zurückbleibende Öl aus Alkohol umkrystallisiert.

Ich erhielt so stets unverändertes Brompyrazolon vom Smp. 80 ° C.

1 para. Bromphenyl, 3, 4. dimethyl, 5. pyrazolon.

$C_{11} H_{11} N_2 O . Br$

Mol. Gew. 267.

Phosphorpentabromid wirkt, wie bereits oben gezeigt, auf das 1-Phenyl-3-4-dimethylpyrazolon in anderer Weise ein, wie die entsprechende Chlorverbindung des Phosphors. Es findet nämlich nicht, wie bei Anwendung der letzteren, ein Ersatz des H-Atoms in 4-Stellung durch Halogen statt, sondern das Brom tritt substituierend in die para-Stellung des Phenylkerns ein, so dass ein Isomeres des eben beschriebenen 1-Phenyl-3-4-Dimethyl-4-Brompyrazolons, welches sich nur durch direkte Bromierung erhalten liess, entsteht.

Der Versuch wurde in genau derselben Weise, wie der mit Phosphorpentachlorid ausgeführt: 5 g des 1-Phenyl-3-4-dimethylpyrazolons wurden mit der molekularen Menge (11,5 g) PBr_5 im Rohr eingeschlossen und 3—4 Stunden auf 120 ° C. erhitzt.

Das entstandene braune Öl wurde in kaltes Wasser gegossen, in welchem es jedoch nur sehr schwer erstarrte, darauf abgesaugt und auf Ton abgepresst.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte die erhaltene farblose blättrige Substanz den Smp. 189—190 ° C.

Die Halogenbestimmung ergab, dass die Verbindung ein Atom Brom enthielt, also der Formel: $C_{11}H_{11}N_2O.Br.$ entsprach.

Es lieferten 0,1514 g Substanz, 0,1060 g Ag Br, d. i. 29,78 % Br gegen berechnete 29,96 % Br der Formel $C_{11}H_{11}N_2O.Br.$

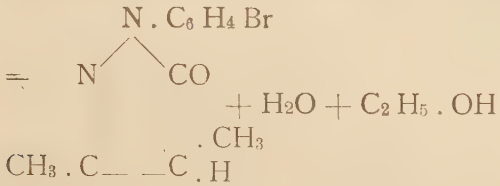
Da dieser Körper den angegebenen hohen Smp. besass und einerseits in Äther unlöslich war, während er sich andererseits selbst in verdünnten Säuren und Alkalien leicht löste, lag es auf der Hand, dass hier eine Isomere des 1-Phenyl-3-4-dimethyl-4-brompyrazolons vorliegen musste. Um die Vermutung, dass das Brom in den Phenylkern getreten sei, auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde versucht, den fraglichen Körper aus para-Bromphenylhydrazin und Methylacetessigester darzustellen, was auch glatt gelang.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt:

10 g p-Bromphenylhydrazin wurden mit der molekularen Menge (7,7 g) Methylacetessigester und circa 30 g Eisessig im Ölbade 3—4 Stunden auf 130—150° C. erhitzt. Das Reaktionsprodukt, welches sich nach dem Erkalten in kleinen Nädelchen abschied, wurde auf den Büchner-Trichter gebracht, abgepresst und mit Äther bis zur völligen Entfärbung gewaschen. Der Körper war so analysenrein und schmolz scharf bei 191° C. Die Ausbeute war befriedigend; sie betrug 10 % des angewandten p-Bromphenylhydrazins.

Die Reaktion war in folgendem Sinne verlaufen:

$$C_6H_4BrNH.NH_2 + CH_3CO.CH(CH_3)COOC_2H_5 =$$



$$+ H_2O + C_2H_5.OH$$

Es war also zweifellos, dass hier dieselbe Substanz vorlag, welche bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid auf das 1-Phenyl-3-4-dimethylpyrazolon erhalten worden war, zumal die beiden Körper auch ein völlig übereinstimmendes Verhalten zeigten. Beide waren in Äther und Chloroform unlöslich; sie lösten sich nur sehr wenig in kochendem Wasser, mässig schwer in absolutem Alkohol und in Eisessig.

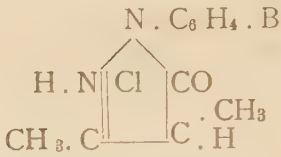
Aus den beiden letzten Lösungsmitteln krystallisierten sie gut in fast weissen Nädelchen. In verdünnten Säuren lösten sie sich leicht, ebenso in Alkalilaugen, aus welchen sie durch Säuren wieder ausgeschieden werden konnten.

Die Halogenbestimmung, nach Carius ausgeführt, gab folgende Daten:

0,1668 g Substanz lieferten 0,1171 g Ag. Br.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{11}H_{11}N_2O.Br.$
Br = 29,79 %	Br = 29,26 %.

Hydrochlorat des 1. p. bromphenyl, 3. 4. dimethyl-5. pyrazolon.



$C_{11} H_{11} N_2 O . Br HCl + H_2O$

Mol. Gew. 321, 5.

Dieses Salz wurde erhalten bei dem Versuche, das 1-p-Bromphenyl-3-4-Dimethylpyrazolon mittels Benzaldehyd bei Gegenwart von conc. Salzsäure als wasserentziehendes Mittel zu einer Benzylidenbisverbindung zu kondensieren, d. h. zu einem Bispyrazolon, welches in seinen 4-Stellungen durch den zweiwertigen Benzalrest $C_6 H_5 CH$ zusammengehalten würde, während die beiden H-Atome mit dem Sauerstoff des Benzaldehyds als Wasser ausgetreten wären. Es wurden genau 5,4 g des Bromphenyldimethylpyrazolons mit 0,6 g Benzaldehyd, 50 g wasserfreiem Alkohol und ebensoviel rauchender Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 circa 1½ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse zu einem Krystallbrei. Der Benzaldehyd, schon am Geruche deutlich wahrnehmbar, war jedoch garnicht in Reaktion getreten, und wurde mittels Äthers entfernt. Der mit kaltem Wasser ausgewaschene Rückstand bestand aus schwach rosa gefärbten Nädelchen, welche nach dem Trocknen bei 111—112° C. schmolzen.

Dieselben stellten, wie die nähere Untersuchung lehrte, das Hydrochlorat des p-Bromphenyl-Dimethyl-

pyrazolons dar, denn sie gingen beim Behandeln mit Natronlauge, und selbst schon beim Kochen mit Wasser wieder in dieses über.

Das salzsaure Salz löst sich zum Unterschied von seiner Base, leicht in Alkohol, ist aber wie diese, in Äther unlöslich. In Wasser löst es sich ziemlich schwer, wird aber durch dieses zum Teil zerstört. Das Salz enthielt 1 Mol. Krystallwasser, welches sich jedoch nicht durch direkten Gewichtsverlust bestimmen liess, da beim Erhitzen desselben auf 90—100° C ausser dem Wasser auch ein Teil der angelagerten Salzsäure verloren ging, wobei sich der Schmelzpunkt bedeutend erhöhte.

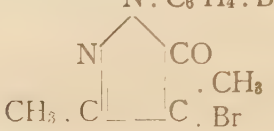
Analyse:

Eine durch Fällung der alkoholischen Lösung mittels Silbernitrat ausgeführte Chlorbestimmung gab bei 0,2254 g Subst. 0,1002 g Ag Cl

Gefunden:	Berechnet für: $C_{11}H_{11}N_2O.Br.HCl + H_2O$
Cl = 10,91 %	Cl = 11,04 %

Zur Gewinnung der erwähnten Benzylidenverbindung wurde noch ein Versuch unternommen und zwar durch Einwirkung von Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$ und Natriumäthylat auf das p-Bromphenyl-dimethylpyrazolon in alkoholischer Lösung, hierbei wurde jedoch stets das letztere unverändert zurückgewonnen.

1-p. Bromphenyl-3. 4. dimethyl-4. brom-5-pyrazolon.



$C_{11} H_{10} N_2 O . Br_2$

Mol. Gew. 346.

Lässt man auf das 1-p-Bromphenyl-3-4-Dimethyl-pyrazolon elementares Brom in essigsaurer Lösung einwirken, so wird das in 4-Stellung befindliche Wasserstoffatom durch Brom substituiert, und es entsteht ein Körper, der zwei Atome Brom enthält.

Die Ausführung des Versuches war folgende:

4 g des p-Bromphenyl-dimethylpyrazolons wurden in circa 50 g Eisessig gelöst und unter Umrühren tropfenweise mit 2 Molekülen (= 2,4 g) Brom bis zum Bleiben der roten Farbe versetzt. Das Reaktionsgemisch, in Wasser gegossen, erstarrte selbst bei starker Abkühlung nicht, sondern blieb ein zähes, gelbes Öl. Es wurde daher zum Ausäthern geschritten, der Äther mit Kaliumcarbonat getrocknet und auf dem Wasserbade abdestilliert. Der wiederum ölige Rückstand erstarrte erst nach circa 30 Stunden zu gelben Krystallwarzen. In absolutem Alkohol gelöst, schied sich die Verbindung in citronengelben, sternförmigen Kryställchen ab, welche bei 68° C schmolzen.

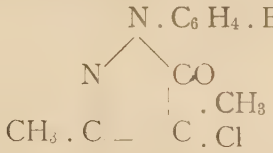
In Alkohol ist dieser Körper ziemlich schwer löslich, leichter in Äther, Benzol und Chloroform; in Wasser, sowie in Säuren ist er absolut unlöslich. Unter siedendem Wasser schmolz er zu einem gelben, schwer erstarrenden Öle.

Analyse:

0,1784 g Substanz gaben nach Carius 0,1934 g Ag Br

Gefunden:	Berechnet: für $C_{11} H_{10} N_2 O . Br_2$
Br = 46,13 %	Br = 46,30 %

1. p. Bromphenyl, 3. 4. dimethyl-4 chlor-5 pyrazolon.



$C_{11} H_{10} N_2 O Cl . Br$

Mol. Gew. 301, 5.

Um das 1. p. Bromphenyl 3. 4. dimethylpyrazolon in 4 Stellung zu chlorieren, kann man sich sowohl des Fünfach-Chlorphosphors, als auch des freien Chlors bedienen.

Bei ersterem Versuch erhitzt man 3 g p. Bromphenyldimethylpyrazolon mit 2 g Phosphorpentachlorid im zugeschmolzenen Rohr 3 Stunden auf 120° C. Das gelbe, halb erstarrte Reaktionsprodukt wird in kaltes Wasser gebracht, der ausgeschiedene Körper mit Äther aufgenommen und dieser verdunstet. Es bilden sich dann schöne weisse Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 54° C schmelzen.

Bei Anwendung der zweiten Methode leitet man in die Eisessiglösung des p.Bromphenyldimethylpyrazolons so lange Chlorgas ein, bis dasselbe nicht mehr absorbiert wird, und die Lösung unter starker Erwärmung eine gelbe Farbe angenommen hat. In Wasser gegossen scheidet sich eine zuerst ölige, bald erstarrende Masse ab. Nach längerem Auswaschen mit kaltem Wasser und zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol stellt der Körper schöne, farblose Krystalle dar, die bei 54° C schmelzen.

Die Verbindung ist löslich in Äther, Alkohol, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Wasser und in Säuren.

Eine nach Carius ausgeführte Bestimmung des Gesamthalogengehaltes ergab folgende Zahlen:

0,2170 g der Verbindung gaben 0,2370 g Ag Cl + Ag Br.

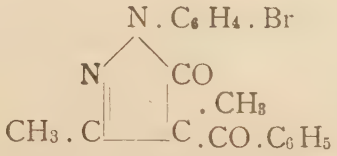
Bei den hiervon weiter verarbeiteten 0,2316 g betrug der Gewichtsverlust beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0314 g.

Also auf die ganze Menge berechnet:

0,1020 g Ag Cl
u. 0,1350 g Ag Br
0,2370 g Ag Cl + Ag Br.

Gefunden:	Berechnet: für $C_{11} H_{10} N_2 O . Cl Br$:
Cl = 11,60 %	Cl = 11,75 %
Br = 26,48 %	Br = 26,51 %

1. p.Bromphenyl, 3. 4. dimethyl, 4. benzoyl-5 pyrazolon.



$C_{18} H_{15} N_2 O_2 . Br$

Mol. Gew. 731.

3 g des p-Bromphenyldimethylpyrazolons wurden in stark verdünnter Natronlauge gelöst und mit circa 3 g frisch destillierten Benzoylchlorids unter gelindem Erwärmen längere Zeit heftig geschüttelt.

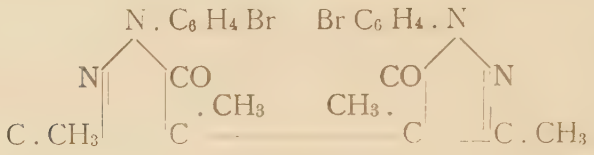
Es schied sich alsbald ein Öl ab, welches beim Abkühlen zu einer weissen Masse erstarrte, die nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser durch längeres Stehen im Vakuumexsiccator von dem noch anhaftenden Benzoylchlorid befreit wurde. Aus absolutem Alkohol krystallisierte die Substanz in lauseidenglänzenden Nadeln vom Smp. 96° C. Sie ist ziemlich schwer in Alkohol und Äther löslich. Unter kochendem Wasser schmilzt sie zu einem gelblichen Öle, in kaltem Wasser ist sie unlöslich. In conc. Salzsäure löst sie sich auf und wird durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt.

Analyse:

0,1340 g Substanz gaben nach Carius 0,0676 g Ag . Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18} H_{15} N_2 O_2 Br$.
Br = 21,41 %	Br = 21,56 %

1. 1′ p. Bromphenyl, 3. 4, 3.′ 4.′ dimethyl, 4. 4.′ bis-5. 5′ pyrazolon.



$C_{22} H_{20} N_4 O_2 . Br_2$

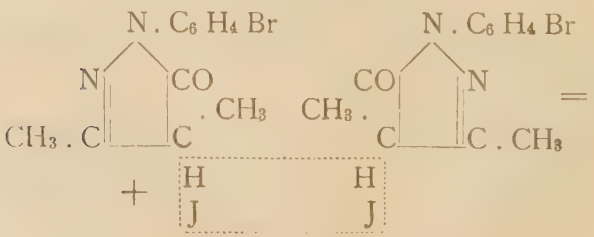
Mol. Gew. 532.

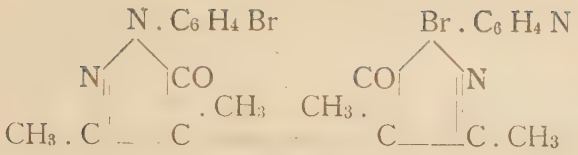
Wie bei dem Phenyldimethylpyrazolon[1], so lässt sich auch bei dem p-Bromphenyldimethylpyrazolon das H-Atom der 4. Stellung durch Oxydationsmittel herausschaffen, wodurch in 4 eine Bindung zwischen zwei solchen Pyrazolonresten eintritt und ein sog. Bispyrazolon entsteht. Der vorliegende Versuch verlief in folgender Weise:

5 g p-Bromphenyldimethylpyrazolon wurden in circa 100 g siedenden Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung der molekularen Menge Jod (2 Moleküle) circa $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Nadeln wurden abgesaugt und mit Alkohol solange gewaschen, bis sie nahezu farblos waren.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol zeigten sie den Smp. 178° C.

Die Reaktion verlief in folgender Weise:





Dass es sich hier um einen einfachen Oxydationsvorgang resp. um die Bildung eines Bispyrazolons handelte, wurde noch durch den nachfolgenden Versuch erwiesen, bei welchem salpetrige Säure als Oxydationsmittel verwendet wurde. Es wurden 5 g p-Bromphenyldimethylpyrazolon in 50 g conc. H_2SO_4 gelöst und mit einer gesättigten Lösung von Natriumnitrit im Überschuss versetzt. Es schied sich eine braune, harzige Masse ab, die nach längerem Schütteln im Scheidetrichter mit Äther sich mit gelber Farbe in diesem auflöste. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde das zähe Reaktionsprodukt zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten so fast farblose Nadeln vom Smp. 177 bis 178° C, welche mit dem mittels Jod erhaltenen Körper völlig identisch waren. Die Substanz zeigt im Wesentlichen ganz die Eigenschaften des von Knorr[1] beschriebenen Bispyrazolons. Sie löst sich äusserst schwer selbst in siedendem Eisessig und Alkohol, etwas leichter in Äther, leicht in Benzol. Unlöslich ist sie in Wasser, Natronlauge und selbst in conc. Salzsäure.

Analyse:

Eine nach Carius ausgeführte Brombestimmung ergab bei 0,1666 g Substanz 1172 g Ag Br.

---

1) Annal. 238, 174.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{22} H_{20} N_4 O_2 . Br_2$
$Br = 29{,}89\ \%$	$Br = 30{,}07\ \%$

Es wurden ferner noch mehrere Bestimmungen der Molekulargrösse vermittelst der Methode der Gefrierpunktserniedrigung vorgenommen.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz in Eisessig musste Benzol als Lösungsmittel verwendet werden.

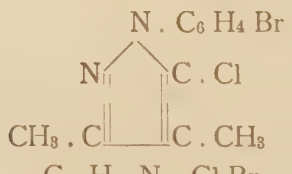
I. 0,4724 g Subst. in 20,28 g Benzol gelöst gaben 0,22° C Depression, also gefunden:

$$m = \frac{49 . 47{,}24}{0{,}22 . 20{,}28} = m = 518$$

II. 0,4422 g Subst. in 20,12 g Benzol gelöst gaben eine Depression von 0,21° C, also:

Gefunden:	Berechnet für: $C_{22} H_{20} N_4 O_2 . Br_2$
$m = \frac{48 . 44{,}22}{0{,}21 . 20{,}12} = m = 512$	$m = 532$

1-p.-Bromphenyl,-3,4-dimethyl,-5 chlorpyrazol.



$C_{11} H_{10} N_2 . Cl Br.$

Mol. Gew. 285,5.

Um das 5-Chlorpyrazol des p-Bromphenyl-dimethylpyrazolons zu erhalten, wurden 10 g dieses Körpers mit circa 15 g Phosphoroxychlorid im Einschmelzrohr eingeschlossen und 6—8 Stunden auf

150°—160° erhitzt. Das nur schwach gefärbte, dünnflüssige Reaktionsprodukt wurde in kaltes, natronlaugehaltiges Wasser gegossen, worin es nach längerem Rühren zu einer weissen, körnigen Masse erstarrte. Diese wurde nach mehrfachem Zusatz von Natronlauge, und dem endgültigen Verschwinden der sauren Reaktion im Scheidetrichter mit Äther aufgenommen, und so von der wässrigen Schicht getrennt. Der Äther wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet, abdestilliert und der Rückstand in einem „Anschütz“-Kölbchen einer Vakuumdestillation unterzogen. Bei 14 mm Druck und einer Temperatur von 184° C ging das Chlorpyrazol als ein farbloses Öl über, welches bald krystallinisch erstarrte. Dasselbe stellte, am besten aus Äther umkrystallisiert, prächtige lange weisse Nadeln vom Smp. 93° C dar.

Die Ansbeute betrug gegen 80% des angewandten Pyrazolons.

Das p-Bromphenyl-dimethyl-5-chlorpyrazol ist in Äther, Benzol, Chloroform und Alkohol leicht löslich. In starker Salzsäure löst es sich ebenfalls und wird daraus durch Wasserzusatz als flockiger Niederschlag wieder ausgeschieden. Im Wasserdampfstrom destilliert lässt es sich ebenfalls völlig rein, aber nur in geringer Ausbeute erhalten.

Die Bestimmung des Gesamthalogengehaltes nach Carius gab folgende Zahlen:

0,2012 g Substanz lieferten 0,2320 g AgCl + AgBr.

Bei den hiervon weiter verarbeiteten 0,1994 g

betrug der Gewichtsverlust beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0270 g, also berechnet auf die ganze Menge:

0,1000 g Ag Cl
u. 0,1320 g Ag Br

0,2320 g Ag Cl + Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{11} H_{10} N_2 . Cl Br$.
Cl = 12,29 %	Cl = 12,41 %
Br = 27,92 %	Br = 28,00 %

1. Nitrobromphenyl-3. 4. dimethyl-5. chlorpyrazol.

$C_{11} H_9 N_3 O_2 . Cl Br$
Mol. Gew. 330,5.

Die Mononitroverbindung des p-Bromphenyldimethylchlorpyrazols liess sich in reinem Zustande nur erhalten, wenn man genau die berechnete Menge Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung auf dasselbe einwirken liess.

Es wurden zu diesem Zwecke genau 3 g des p-Bromphenyldimethylchlorpyrazols in circa 30 g conc. Schwefelsäure in der Kälte gelöst und dieser Mischung die genau berechnete Menge (= 1,0 g) conc. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,14, deren Prozentgehalt auf 65 % ermittelt worden war, hinzugefügt. Nun wurde über Nacht in der Kälte stehen gelassen und darauf in viel kaltes Wasser gegossen.

Der Nitrokörper schied sich dabei sofort in weissen Flocken ab, die abgesaugt, von anhaftender Säure befreit und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden.

Die Verbindung krystallisierte in langen, schwach gelb gefärbten, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 112 ° C. schmolzen.

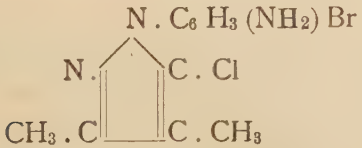
Sie löste sich sehr schwer in siedendem, absolutem Alkohol sowie in conc. Salzsäure, leicht in Äther, Benzol, Toluol und Chloroform; in Wasser war sie unlöslich.

Analyse:

Eine nach Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmung gab für 0,1248 g Substanz bei 766 mm Druck und 16 ° C. 13,6 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{11} H_9 N_3 O_2 . Cl Br$.
$N = 12{,}88\ \%$	$N = 12{,}70\ \%$

1. Amidobromphenyl-3. 4.-dimethyl-5-chlorpyrazol.



$C_{11} H_{11} N_3 . Cl Br$

Mol. Gew. 300,5.

Reduziert man die eben beschriebene Mononitroverbindung mittels Zinn in salzsaurer Lösung, so wird die NO_2-Gruppe leicht durch die Amidogruppe NH_2 ersetzt.

Der Nitrokörper wurde in rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade gelöst, sodann wurde in diese Lösung langsam etwas mehr, als die berechnete Menge granulierten Zinns eingetragen (auf 1,2 g — 1,0 Sn).

Nachdem die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hatte, wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, abgekühlt und die freie Base im Scheidetrichter mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde nun über Kaliumcarbonat getrocknet, filtriert und der Äther abdestilliert. Der weisse, krystallinische Rückstand wurde aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert: Feine, weisse Nadeln, welche infolge ihrer geringen Widerstandsfähigkeit beim Absaugen ihr krystallinisches Aussehen verlieren.

Die Amidoverbindung des p-Bromphenyldimethylchlorpyrazols schmilzt bei 96—97 ° und ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol; schwer in Ligroin und Petroläther. In Wasser ist sie unlöslich.

Analyse:

Es gaben 0,2004 g Substanz bei 762 mm Druck und 15 ° C. 24,2. ccm N.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{11} H_{11} N_3 . Cl Br$.
N = 14,17 %	N = 13,97 %.

Jodmethylat des 1. p. Bromphenyl-3. 4. dimethyl-5 jodpyrazols.

$C_{12} H_{13} N_2 . Br J_2$

Mol. Gew. 519.

Erhitzt man das 1.p. Bromphenyl-3.4.dimethyl-5 chlorpyrazol mit Methyljodid und etwas Methylalkohol im Einschmelzrohre 4—5 Stunden auf 110—115 ° C, so macht sich bei Öffnen des Rohres ein ausserordentlich starker Druck bemerkbar (von dem entweichenden $CH_3 Cl$ und Methyläther herrührend). Wäscht man nun das krystallinische Reaktionsprodukt mit Äther bis zum fast völligen Verschwinden der braunen Farbe, so erhält man ein Magma von seidenglänzenden, schwach gelbgefärbten Blättchen, die sich, selbst in siedendem Wasser, sowie in siedendem Alkohol nur äusserst schwer lösen.

Die auffallende Schwerlöslichkeit liess schon zum Teil vermuten, dass hier, entsprechend den von A. Michaelis und R. Pasternack[1] gemachten Erfahrungen beim Behandeln des Chlorpyrazols mit Methyljodid nicht nur eine Anlagerung desselben in 2-Stellung, sondern auch ein Ersatz des in 5-stehenden Chloratoms durch Jod stattgefunden habe.

Diese Vermutung wurde vollauf bestätigt durch die Resultate der Analysen. Zunächst gab eine Bestimmung des angelagerten Jods, ausgeführt durch

1) Ber. 32, 2408.

Fällen der kochenden, wässrigen Lösung mit Silbernitrat folgende Zahlen:

0,1812 g Substanz gaben 0,0812 g Ag J.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{13}N_2 . Br J_2$
J = 24,17%	J_1 = 24,47 %
	Berechnet für $C_{12}H_{13}N_2 Br J Cl$
	J = 29,70 %

Ferner wurde eine Bestimmung des Gesammthalogengehaltes in folgender Weise ausgeführt:

0,2466 g Substanz wurden mit rauchender salpetersäure und zirka 0,5 g Silbernitrat 12 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 250—300 ° C erhitzt, das gebildete Halogensilber auf einem Filter gesammelt und gut ausgewaschen, hierauf mit reinstem Zink und verdünnter Schwefelsäure reduziert und das Filtrat dekantiert. Der Rückstand wurde nach dem Auswaschen nochmals, um Reste von Halogensilber, welche sich der Reduktion etwa entzogen hätten, völlig zu zerlegen, mit Zink und Schwefelsäure behandelt und der schliesslich verbleibende, unlösliche Rest ausgewaschen.

Aus den vereinigten Filtraten wurde durch einen geringen Überschuss von Baryumnitrat zunächst die Schwefelsäure als Baryumsulfat hinausgeschafft; das Filtrat hierauf mittels Sodalösung neutralisiert und durch einen weiteren geringen Überschuss der letzteren auch vom Zink und Baryum befreit.

Alsdann wurde auf zirka 90 ccm eingedampft, mit Salpetersäure schwach angesäuert und in einem graduierten Messzylinder auf genau 100 ccm aufgefüllt. Davon wurden nun je 50 ccm mit Silbernitrat gefällt, während die anderen 50 ccm mit einer Lösung von Palladiumammoniumchlorür versetzt wurden. Der entstandene Niederschlag von schwarzem Palladiumjodür $Pd J_2$ wurde 24 Stunden warm stehen gelassen, dann auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit warmem Wasser gut ausgewaschen und bis zum konstanten Gewicht bei 100° C getrocknet. Die konstante Wägung ergab: 0,0854 g $Pd J_2$.

Die erste Fällung der Halogensilbersalze wurde wie üblich, weiter behandelt.

Die Wägung ergab:

0,1560 g $Ag Br + Ag J$.

Nach der Gleichung:

$Pd J_2 : 2 Ag J =$ gefd. $Pd J_2 : x$

entsprechen 0,0854 g $Pd J_2 = 0{,}1114$ g Ag. J.

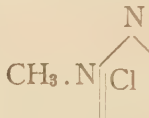
Die Differenz des so gefundenen Jodsilbers und der Summe von gewogenem $Ag J + Ag Br$ gibt das gefundene Bromsilber:

0,1560 g $Ag Br + Ag J$
— 0,1114 g $Ag J$
0,0446 g $Ag Br$.

Es hatten also 0.1233 g Substanz 0,0446 g Substanz 0,0446 g $Ag Br$ und 0,1114 g $Ag J$ geliefert, folglich:

Gefunden:	Berechnet: für $C_{12}H_{13}N_2.BrJ_2$
Br = 15,32 %	Br = 15,41 %
J = 48,83 %	J_2 = 48,94 %

Chlormethylat des 1. p. Bromphenyl-3. 4.-dimetyl-5-jodpyrazols.



$C_{12}H_{13}N_2.ClBr.J$

Mol. Gew. 427, 5.

Lässt man auf das soeben beschriebene Jodmethylat frisch gefälltes Chlorsilber in geeigneter Weise einwirken, so findet ein Austausch des Jodatoms des in 2-Stellung angelagerten Jodmethyls gegen Chlor statt, während das in 5-Stellung stehende Jodatom des Pyrazolkernes nicht angegriffen wird.

Zu diesem Zwecke wurden 5 g des Jodmethylates in einer geräumigen Porzellanschale in viel siedendem Wasser gelöst und unter beständigem Umrühren mit einer ebenfalls heissen, wässrigen Suspension frisch gefällten Chlorsilbers versetzt. Die beginnende Umsetzung machte sich bald dadurch bemerkbar, dass das suspendierte Silbersalz eine deutlich gelbe Färbung annahm. Nach zirka dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade und zeitweiligem Umrühren wurde erkalten gelassen, von dem durch die Um-

setzung entstandenen Jodsilber abfiltriert und die farblose Lösung zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand wurde dann in absolutem Alkohol gelöst und bis zum Entstehen einer schwachen Trübung mit wasserfreiem Äther versetzt. Das Chlormethylat schied sich nach einigem Stehen in Form weisser, seidenglänzender Nädelchen ab, die bei 245—246 ° C schmolzen.

Es löste sich sehr leicht in Alkohol und in Wasser, etwas schwerer in Chloroform, garnicht in Äther, Petroläther und Benzol.

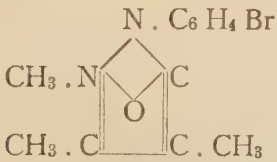
Beim Liegen an der Luft zog der Körper leicht Feuchtigkeit an, jedoch nicht in dem Masse, dass eine bald vorgenommene Bestimmung des angelagerten Chlors beeinträchtigt worden wäre.

Die Fällung der wässrigen Lösung mittels Silbernitrat ergab bei:

0,1782 g Substanz 0,0590 g. AgCl

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{13}N_2.BrJCl$
$Cl = 8{,}13\,\%$	$Cl = 8{,}31\,\%$

1. p. Bromphenyl,-2, 3, 4-trimethyl, 2, 5-oxypyrazol oder Monobrom-4-methyl-antipyrin.



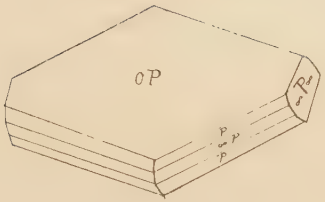
$C_{12}H_{14}N_2O.Br$

Mol. Gew. 281.

Lässt man auf Pyrazolone, welche ein noch vertretbares H-Atom in 4- Stellung aufweisen, bei einer Temperatur von ungefähr 100° C im zugeschmolzenen Rohr Methyljodid einwirken, so erhält man das jodwasserstoffsaure Salz einer Base, welche, durch Natron in Freiheit gesetzt, ein 2—5 Oxypyrazol oder sogen. Antipyrin darstellt, welches stets eine Methylgruppe mehr enthält, als das angewandte Pyrazolon.

In vorliegendem Falle wurden 10 g des p-Bromphenyldimethylpyrazolons mit circa 15 g Methyljodid im Rohr eingeschmolzen und 5—6 Stunden auf 105—110 C erhitzt. Die erhaltene, stark braun gefärbte Masse wurde zunächst durch Waschen mit Äther einigermassen entfärbt, alsdann in einer Schale mit verdünnter Natronlauge digeriert und endlich die alkaliche Suspension mit Chloroform im Scheidetrichter geschüttelt. Die Chloroformlösung schied beim Verdunsten das Antipyrin in derben, gelblichen Krystallen ab. Aus Toluol umkrystallisiert stellte dasselbe prächtige, farblose, rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 109° C dar.

Herr cand. phil. P. Strassmann, welcher im hiesigen mineralogischen Institut unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Geinitz die Krystalle eingehender untersuchte, hatte die Güte mir hierüber folgendes mitzuteilen: Der Körper krystallisiert in rhombischen Tafeln mit Pyramide, Prisma und seitlichem Pinakoid, wonach sich der Krystall auch spaltet.



Optische Eigenschaften:

Durchweg gerade Auslöschung, was ja rhombische Krystalle zeigen sollen. Auch hier war eine Winkelemssung unausführbar, da die Flächen zu wenig spiegelten.

Die Ausbeute betrug an reinem Antipyrin 75 % des angewandten Pyrazolons.

Das 1-p-Bromphenyl-2-3-4-Trimethyl-2-5-oxypyrazol war nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_{11}H_{11}N_2O.Br + CH_3J = C_{11}H_{10}N_2O.Br\,CH_3.HJ.$$

$$C_{11}H_{10}N_2OBr.CH_3.HJ. + Na.OH =$$

$$C_{12}H_{13}N_2O.Br + NaJ + H_2O$$

Es ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Toluol und Alkohol, schwerer in Wasser und Äther, unlöslich in Ligroin und Petroläther. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid tritt die für Antipyrine charakteristische, kirschrote Färbung auf.

Elementar-Analyse:

0,2759 g Substanz gaben 0,5225 g CO_2 und 0,1216 g H_2O

Gefunden;	Berechnet: für $C_{12}H_{13}N_2O.Br$
C = 51,61 %	C = 51,24 %
H = 4,89 %	H = 4,62 %

Brombestimmung:

0,2215 g Substanz gaben 0,1484 g Ag Br

Gefunden:	Berechnet:
Bn : 28,50 %	Br : 28,47 %

Chlormethylat des 1-p. Bromphenyl-3. 4.-dimethyl-5. chlorpyrazol.

$C_{12} H_{13} N_2 Br . Cl_3$

Mol. Gew. 336.

Da, wie vorhin gezeigt, ein Jodmethylat des 1-p-Bromphenyl-3-4-Dimethyl-5-Chlorpyrazols nicht erhalten werden konnte, weil dabei stets gleichzeitig ein Ersatz des in 5 stehenden Chlors durch Jod stattfand, so musste zum Zwecke der Darstellung eines Chlormethylates dieses Chlorpyrazols von dem eben besprochenen Monobrommethylantipyrin ausgegangen werden.

Es wurden also 10 g dieses Körpers mit 15 g Phosphoroxychlorid 5 Stunden auf 150° C im Einschmelzrohr erhitzt. Das ölige, fast farblose Reaktionsprodukt wurde in kaltes Wasser gegossen, wobei sich einige, bald erstarrende Öltröpfchen von nebenbei gebildeten Chlorpyrazol abschieden, während der grösste Teil in Lösung ging. Um das Chlorpyrazol vollständig aus der Flüssigkeit zu entfernen, wurde diese im Scheidetrichter ausgeäthert, die

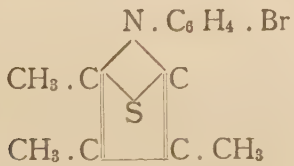
wässrige Schicht mittels Soda neutralisiert und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Darauf wurde der Rückstand mehrmals mit absolutem Alkohol aufgenommen, von den anorganischen Bestandteilen abfiltriert und das Filtrat wiederholt zur Trockne eingedampft. Schliesslich wurde die alkoholische Lösung des Rückstandes durch Äther gefällt und so glänzende, sehr hygroskopische Nadeln erhalten. Dieselben zeigten nach dem Absaugen direkt dem Trockenschrank entnommen den Smp. 193°—194° C. Sie lösten sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Chloroform und waren unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol.

Die Analyse ergab infolge der ausgesprochenen Hygroskopicität ein geringes Minus an Chlorgehalt. Die Fällung der wässrigen Lösung mittels $AgNO_3$ gab bei:

0,2422 g Substanz 0,0982 g Ag Cl.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{12}H_{13}N_2BrCl_2$
$Cl = 9{,}99\,\%$	$Cl_1 = 10{,}56\,\%$

1-p. Bromphenyl-2. 3. 4.-trimethyl-2. 5.-thiopyrazol oder Monobrom-4. methyl-thiopyrin.



$C_{12}H_{13}N_2S.Br$

Mol. Gew. 297.

Bedient man sich zur Zersetzung eines Chlor- resp. Jodmethylates aus welchem bei Anwendung von Alkali ein Antipyrin entstanden wäre, chemisch reinen Kaliumsulfhydrahtes, so tritt an die Stelle der austretenden Halogenatome ein Atom-Schwefel und es entsteht ein 2-5-Thiopyrazol oder sogen. Thiopyrin.

Zur Darstellung des vorliegenden Monobrom-4-Methylthiopyrins wurden 5 g des eben beschriebenen Chlormethylates einerseits, andererseits 3 g chemisch reinen Kaliumsulfhydrates in absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung des letzteren wurde zunächst, um späterhin etwaige Bildung von Monobrommethylantipyrin zu verhindern, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wodurch das etwa vorhandene Kali in Kaliumsulfhydrat übergeführt wurde.

Darauf wurde die Kaliumsulfhydratlösung in kleinen Portionen der Lösung des Chlormethylates zugesetzt, und zwar so lange, bis die entstehende schmutziggelbe Färbung auch nach längerem Schütteln bestehen blieb und die Flüssigkeit alkalisch reagierte. Im Verlaufe der Reaktion schied sich in reicher Menge Chlorkalium ab, während andererseits sich eine starke Erwärmung und Entwicklung von Schwefelwasserstoff bemerkbar machte. Die Umsetzung verlief nach folgender Gleichung:

$$C_{12}H_{13}N_2Br.Cl_2 + 2\,KSH =$$
$$C_{12}H_{13}N_2S.Br + 2\,KCl + H_2S.$$

Um das überschüssige Kaliumsulfhydrat zu zerstören, wurde nun in die Lösung so lange ein

Strom trockener Kohlensäure geleitet, bis keine Abscheidung von Kaliumcarbonat mehr erfolgte.

Nun wurde von den anorganischen Salzen abfiltriert und zur völligen Entfernung derselben nach dem Verdampfen der alkoholischen Lösung der Rückstand mehrfach mit siedendem, wasserfreiem Toluol ausgezogen. Nach dem Verdampfen des letzteren wurde mit Tierkohle in wässriger Lösung entfärbt und dann nochmals aus Wasser umkrystallisiert: Fast farblose Blättchen von Smp. 193 ° C. Der Körper war leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol, Toluol und Eisessig, sehr schwer selbst in siedendem Wasser. Er war unlöslich in Äther und Petroläther.

Beim Versetzen der wässrigen Lösung mit schwefliger Säure schied sich das für die Thiopyrine charakteristische, gelbe Krystallmehl ab.

Analyse.

In derselben Menge Substanz konnte Br und S zugleich bestimmt werden.

Es wurden 0,1820 g des Körpers mit rauchender Salpetersäure und zirka 0,5 g Silbernitrat im Einschmelzrohr zwölf Stunden lang auf 250—300° C erhitzt und das gebildete Bromsilber abfiltriert. Nach dem Auswaschen wurde in dem verdünnten, heissen Filtrate mittels eines geringen Überschusses von Baryumnitrat der Schwefel bezw. die Schwefelsäure in üblicher Weise als Baryumsulfat gefüllt und als solches gewogen

Es lieferten 0,1820 g Substanz 0,1139 g Ag Br und 0,1438 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{12}H_{13}N_2S.Br.$
Br = 26,59 %	Br = 26,93 %
S = 10,82 %	S = 10,77 %

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die freundliche Unterstützung und wertvollen Ratschläge, die er mir während meiner Tätigkeit stets in reichstem Masse zu teil werden liess, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.